

# 公告本

90年5月7日

申請日期	84-12-19
案 號	84113674
類 別	69B49/04, 69D 487/32, 69B53/00

A4  
C4

454009

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	酞青化合物混合所構成之近紅外線吸收色素及含有該化合物之光記錄媒體
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1)三 沢 伝 美 (2)杉 本 賢 一 (3)西 本 泰 三 (4)津 田 武 (5)詫 摩 啓 輔
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	(1)日本國神奈川縣横浜市榮區飯島町 2882 (2)、(4)同(1) (3)日本國神奈川縣鎌倉市淨明寺 6-3-21 (5)日本國神奈川縣横浜市戸塚區上倉田町 1172-3-402
	姓 名 (名稱)	(1)三井化學股份有限公司 (三井化學株式會社) (2)山本化成股份有限公司 (山本化成株式會社)
三、申請人	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	(1)日本國東京都千代田區霞が關 3 丁目 2 番 5 號 (2)日本國大阪府八尾市弓削町南 1-43
三、申請人	代 表 人 姓 名	(1)佐 藤 彰 夫 (2)村 上 宏 二

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

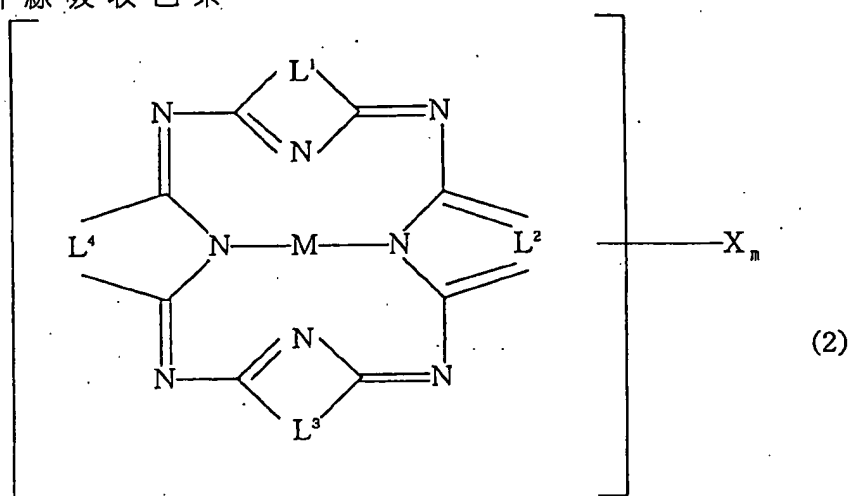
訂

線

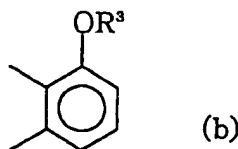
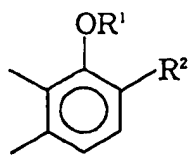
四、中文發明摘要 (發明之名稱： 酞青化合物混合所構成之近紅外線 )  
吸收色素及含有該化合物之光記錄媒  
體

[待解決之問題]：供給一種近紅外線吸收色素，其為可  
提供具有高感度暨良好之記錄特性及耐久性之光記錄媒體  
者。

[解決手段]由下述通(2)所示酞青混合物所構成之近紅  
外線吸收色素。



[式(2)中，M代表2個氫原子、二價金屬原子、三價一取  
代金屬原子、四價二取代金屬原子、伸氧屬原子，L¹、L²、  
L³及L⁴各別單獨代表式(a)或(b)



(其中 R¹及 R³為烷基，R²為 C<sub>3-10</sub> 之鹵烷基或烯基)，X為鹵  
素，m為 1~12 之整數]。

454009

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期1994-12-27案號：6-324333，☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

## [發明所屬之技術領域]

本發明係關於作為光碟用記錄材料、資訊記錄、標示感測器、保護眼鏡等光電子技術關聯上具有重要功能之近紅外線吸收劑有用之新穎色素暨在記錄層內含有該色素而形成之光碟及光卡等之光記錄媒體者。

## [先前技術]

為了光碟、光卡用裝置等施行書寫及讀取而利用雷射光。尤其是，此等裝置所用之光記錄媒體之說錄方式係在實用程度上通常採用經過光。熱變換之熱模態記錄(熱記錄)，因此，關於記錄層，有各種低熔點金屬，有高分子，以及可發生熔融、蒸發、分解或昇華等物理變化或化學變化之有機色素被倡議。其中，熔融、分解等之溫度較低之有機色素在記錄感度上較佳，因此以花青系色素、酞青系色素、蒽青系色素、偶氮色素等為中心之有機色素被開發以用作記錄層。

例如，日本專利特開平2-147286號公報倡議一種在記錄層含有花青系色素之光記錄媒體。但此一媒體系之長期保存性及耐光性均低，且其記錄特性亦不符合要求。

在記錄層含有蒽醌色素(例如日本專利特開昭58-224448號公報)或蒽醌色素(例如日本專利特開昭58-224793號公報)之光記錄媒體亦被倡議，但均與花青系色素同樣，其長期保存性及耐光性均低，且其記錄特性亦不符合要求。

日本專利特開昭61-25886號公報、特開平2-43269號公報(USP4960538)、特開平2-296885號公報等倡議，在記錄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

層含酞青色素之光記錄媒體。在此一媒體系之情況，雖然其耐光性優異，但其記錄層之反射率低，且在記錄特性上亦不符合要求。

再者，在光記錄媒體之記錄層利用酞青色素尤其取代有烷氧基之酞青色素之技術係由於日本專利特開昭61-154888號公報(EP186404)、特開昭61-197280號公報、特開昭61-246091號公報、特開昭62-39286號公報(USP4769307)、特開昭63-37991號公報、特開昭63-39388號公報、特表平2-502099號公報等之揭示而廣泛為人所知者。在使用此等專利所揭示之酞青色素之光記錄媒體之情況，難謂為在感度記錄特性上具有充分之性能。對該光記錄媒體加以改良者乃為日本專利特開平3-62878號公報(USP5124067)之發明，但其改良化合物仍在實用上不符合要求，因為利用雷射光施行高速記錄及高密度記錄時之誤差很大。

日本專利特開平2-43269號公報(USP4960538)及特開平2-296885號公報倡議以取代有烷氧基之酞青色素利用於光記錄媒體，日本專利特開昭63-37991號公報倡議以取代有脂族烴氧基之酞青色素利用於光記錄媒體，日本專利特開昭63-39388號公報倡議以取代有烯硫基之酞青色素利用於光記錄媒體，但並未載述其在感度、記錄特性上有效果。日本專利特開平2-55769號公報及特開平6-279448號公報揭示有關由二種酞腈衍生物製造低對稱性之可溶性酞青之方法之技術，但並未載述其在光記錄媒體上之利用。

又按，在使用其他習知色素之光記錄媒體亦未發現其在記

## 五、發明說明(3)

錄特性上具有充分之性能者。

光記錄媒體上之書寫及讀取係利用 $400\sim 900\mu m$ 之雷射光，因此重要的是，記錄材料所用雷射之振盪波長近旁之吸收係數、折射率等之控制及書寫時之精度良好之凹坑之形成。此在最近所渴望之高速記錄、高密度記錄上尤其很重要。因此，有必要開發一種具有高度之構造安定性，對雷射振盪波長近旁之光顯示高折射率，且其分散特性良好，又具有高感度之光記錄媒體用色素。但迄今所開發之光記錄媒體色素乃有下述問題：即被使用於記錄媒體時，尤其關於高速記錄、高密度記錄之感度(C/N比、最適記錄功率，記錄特性(顫動、偏差)有其缺點。

## [本發明所欲解決之問題]

本發明之目的為供給一種新穎酞青化合物，其可為改進上述缺點而提供具有高感度並顯示良好之記錄特性及耐久性之光記錄媒體者。

本發明之另一目的為提供一種由含有該新穎酞青化合物之混合物所構成之近紅外線吸收色素(「吸收近紅外線之色素」，以下皆同)。

再者，本發明之目的在於提供一種製造該近紅外線吸收色素之方法，此外，本發明之目的亦在於提供一種在記錄層內含有該近紅外線吸收色素之光記錄媒體。

## [解決問題之手段]

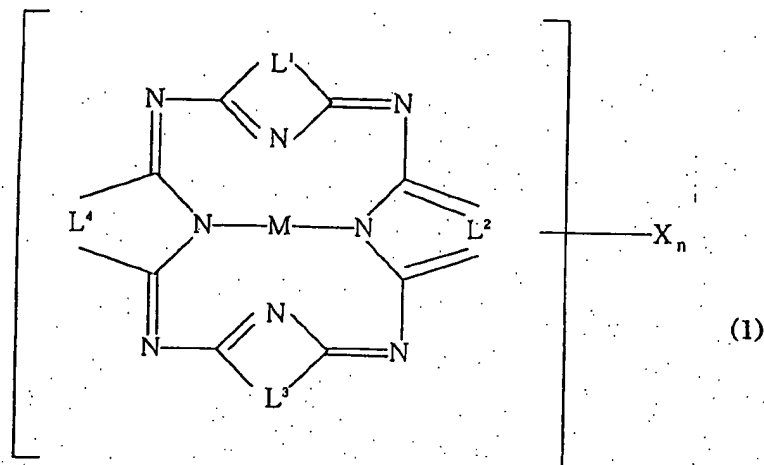
本案發明人等為了達到上述目的而潛心研究結果，終於完作本發明。即本發明為一種酞青化合物，由下述通式(1)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

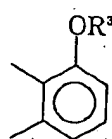
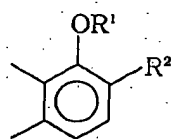
裝

訂

## 五、發明說明(4)



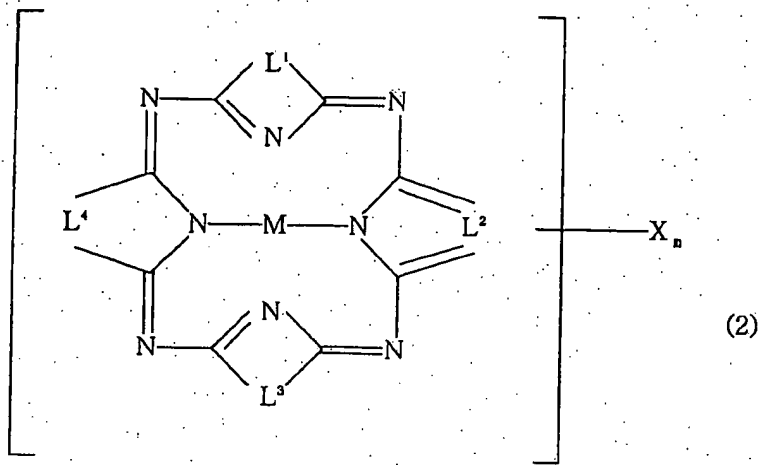
[式(1)中，M代表2個氫原子、二價金屬原子、三價一取代金屬原子、四價二取代金屬原子、伸羥金屬原子， $L^1$   $L^2$   $L^3$  及  $L^4$  各別單獨代表式(a)或(b)]



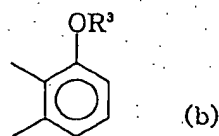
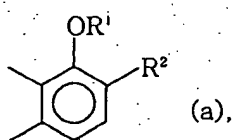
(在式(a)或(b)中， $R^1$  及  $R^3$  為取代或未取代之烷基， $R^2$  為具有碳數3~10之直鏈或分岐鹵烷基或烯基)，X為氯原子、溴原子或碘原子，n為1~11之整數，但  $L^1$   $L^2$   $L^3$  及  $L^4$  中之至少一個為式(a)並且  $L^1 \sim L^4$  不能同時成為式(a)]所示者。

再者，本發明為一種近紅外線吸收色素，由下述通式(2)

## 五、發明說明(5)



[式(2)中，M代表2個氫原子、二價金屬原子、三價一取代金屬原子、四價二取代金屬原子、伸縮金屬原子， $L^1$   $L^2$   $L^3$  及  $L^4$  各別單獨代表式(a)或(b)]



(在式(a)或(b)中， $R^1$  及  $R^3$  為取代或未取代之烷基， $R^2$  為具有碳數3~10之直鏈或分岐鹵烷基或烯基)，X為氫原子、溴原子或碘原子， $m$ 為1~12之整數，但式(2)係代表由  $L^1 = L^2 = L^3 = L^4 =$  式(a)，與  $L^1 = L^2 = L^4 =$  式(a)且  $L^3 =$  式(b)，與  $L^1 = L^4 =$  式(a)且  $L^2 = L^3 =$  式(b)，與  $L^1 = L^3 =$  式(a)且  $L^2 = L^4 =$  式(b)，與  $L^2 = L^3 = L^4 =$  式(b)且  $L^1 =$  式(a)，與  $L^1 = L^2 = L^3 = L^4 =$  式(b)所構成之混合物]所示之酞青混合物所構成者。



## 五、發明說明(6)

此外，本發明為關於含有上述紅外線吸收色素而成之光記錄媒體，尤其關於基板上積層有含有通式(2)之近紅外線吸收色素之記錄層且在此記錄層上積層有金或鋁所構成之反射層又在此反射層上積層有保護層，如此構成之光記錄媒體。

## [發明之實施形態]

本發明之近紅外線吸收色素適於用作光記錄媒體(光碟、光卡等)之記錄材料之理由為，由於製成低對稱性之酞菁化合物之混合系，酞菁之氮(雜)鍵易於發生扭變而提高雷射照射時之分解特性，因此促成記錄時之感度之提高，而在所形成信號之減少誤差上提高效果。即在光記錄時抑制色素之熔融及分解，減少記錄媒體對基板之損傷，而在具有反射層之媒體場合，改良反射與記錄層之密合性。

以下詳述本發明之較佳態樣。

為通式(1)及(2)中之 $R^1$ 及 $R^3$ 所示之取代或未取代之烷基之例子可舉出，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、1,2-二甲丙基、正己基、環己基、1,3-二甲基丁基、1-異丙基丙基、1,2-二甲基丁基、正庚基、1,4-二甲基戊基、2-甲基-1-異丙基丙基、1-乙基-3-甲基丁基、正辛基、2-乙基己基、3-甲基-1-異丙基丁基、2-甲基-1-異丙基丁基、1-第三丁基-2-甲基丙基、正壬基等之烴基，如甲氧甲基、甲氧乙基、乙氧乙基、丙氧乙基、丁氧乙基、甲氧乙氧乙基、乙氧乙氧乙基、二甲氧甲基、二乙氧甲基、二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 7 )

氧乙基、二乙氧乙基等之烷氧烷基，如氯甲基，2,2,2-三氯乙基、三氯甲基、1,1,1,3,3,3-六氯-2-丙基等之鹵烷基。

其中較佳之烷基為擁有第二級及第三級碳原子合計2~4個之基，尤其是1,2-二甲基丙基、1,3-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1-異丙基丙基、1,4-二甲基戊基、2-甲基-1-異丙基丙基、1-乙基-3-甲基丁基、3-甲基-1-異丙基丁基、2-甲基-1-異丙基丁基、1-第三丁基-2-甲基丙基。

為通式(1)或(2)中之 $R^2$ 所示具有碳數3~10之直鏈或分歧鹵烷基之例子可舉出：1,2-二氯丙基、1,2-二溴丙基、1,2-二碘丙基、2,3-二氯丙基、2,3-二溴丙基、2,3-二碘丙基、1-氯丙基、1-溴丙基、1-碘丙基、2-氯丙基、2-溴丙基、2-碘丙基、3-氯丙基、3-溴丙基、3-碘丙基、1,2-二氯-1-甲基丙基、1,2-二溴-1-甲基丙基、1,2-二碘-1-甲基丙基、2,3-二氯-1-甲基丙基、2,3-二溴-1-甲基丙基、2,3-二碘-1-甲基丙基、1-氯-1-甲基丙基、1-溴-1-甲基丙基、1-碘-1-甲基丙基、2-氯-1-甲基丙基、2-溴-1-甲基丙基、2-碘-1-甲基丙基、3-氯-1-甲基丙基、3-溴-1-甲基丙基、3-碘-1-甲基丙基、1,2-二氯-1-乙基丙基、1,2-二溴-1-乙基丙基、1,2-二碘-1-乙基丙基、2,3-二氯-1-乙基丙基、2,3-二溴-1-乙基丙基、2,3-二碘-1-乙基丙基、1-氯-1-乙基丙基、1-溴-1-乙基丙基、1-碘-1-乙基丙基、2-氯-1-乙基丙基、2-溴-1-乙基丙基、2-碘-1-乙基丙基、3-氯-1-乙基丙基、3-溴-1-乙基丙基、3-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(8)

碘-1-乙基丙基、1,2-二氯-1-丙基丙基、1,2-二溴-1-丙基丙基、1,2-二碘-1-丙基丙基、2,3-二氯-1-丙基丙基、2,3-二溴-1-丙基丙基、2,3-二碘-1-丙基丙基、1-氯-1-丙基丙基、1-溴-1-丙基丙基、1-碘-1-丙基丙基、2-氯-1-丙基丙基、2-溴-1-丙基丙基、2-碘-1-丙基丙基、3-氯-1-丙基丙基、3-溴-1-丙基丙基、3-碘-1-丙基丙基、2,3-二氯-1,1-二甲基丙基、2,3-二溴-1,1-甲基丙基、2,3-二碘-1,1-二甲基丙基、2-氯-1,1-二甲基丙基、2-溴-1,1-二甲基丙基、2-碘-1,1-二甲基丙基、3-氯-1,1-二甲基丙基、3-溴-1,1-二甲基丙基、3-碘-1,1-二甲基丙基、1,2-二氯丁基、1,2-二溴丁基、1,2-二碘丁基、2,3-二氯丁基、2,3-二溴丁基、2,3-二碘丁基、1-氯丁基、1-溴丁基、1-碘丁基、2-氯丁基、2-溴丁基、2-碘丁基、3-氯丁基、3-溴丁基、3-碘丁基、1,2-二氯-1-甲基丁基、1,2-二溴-1-甲基丁基、1,2-二碘-1-甲基丁基、2,3-二氯-1-甲基丁基、2,3-二溴-1-甲基丁基、2,3-二碘-1-甲基丁基、1-氯-1-甲基丁基、1-溴-1-甲基丁基、1-碘-1-甲基丁基、2-氯-1-甲基丁基、2-溴-1-甲基丁基、2-碘-1-甲基丁基、3-氯-1-甲基丁基、3-溴-1-甲基丁基、3-碘-1-甲基丁基、1,2-二氯-2-甲基丁基、1,2-二溴-2-甲基丁基、1,2-二碘-2-甲基丁基、2,3-二氯-2-甲基丁基、2,3-二溴-2-甲基丁基、2,3-二碘-2-甲基丁基、1-氯-2-甲基丁基、1-溴-2-甲基丁基、1-碘-2-甲基丁基、2-氯-2-甲基丁基、2-溴-2-甲基丁基、2-碘-2-甲基丁基、3-氯-2-甲基丁基

## 五、發明說明(9)

、3-溴-2-甲基丁基、3-碘-2-甲基丁基、1,2-二氯-3-甲基丁基、1,2-二溴-3-甲基丁基、1,2-二碘-3-甲基丁基、2,3-二氯-3-甲基丁基、2,3-二溴-3-甲基丁基、2,3-二碘-3-甲基丁基、1-氯-3-甲基丁基、1-溴-3-甲基丁基、1-碘-3-甲基丁基、2-氯-3-甲基丁基、2-溴-3-甲基丁基、2-碘-3-甲基丁基、3-氯-3-甲基丁基、3-溴-3-甲基丁基、3-碘-3-甲基丁基、1,2-二氯-2,3-二甲基丁基、1,2-二溴-2,3-二甲基丁基、1,2-二碘-2,3-二甲基丁基、2,3-二氯-2,3-二甲基丁基、2,3-二溴-2,3-二甲基丁基、2,3-二碘-2,3-二甲基丁基、1-氯-2,3-二甲基丁基、1-溴-2,3-二甲基丁基、1-碘-2,3-二甲基丁基、2-氯-2,3-二甲基丁基、2-溴-2,3-二甲基丁基、2-碘-2,3-二甲基丁基、3-氯-2,3-二甲基丁基、3-溴-2,3-二甲基丁基、3-碘-2,3-二甲基丁基、2,3-二氯-1,1-二甲基丁基、2,3-二溴-1,1-二甲基丁基、2,3-二碘-1,1-二甲基丁基、2-氯-1,1-二甲基丁基、2-溴-1,1-二甲基丁基、2-碘-1,1-二甲基丁基、3-氯-1,1-二甲基丁基、3-溴-1,1-二甲基丁基、3-碘-1,1-二甲基丁基、1,2-二氯-1-乙基-2-二甲基丁基、1,2-二溴-1-乙基-2-二甲基丁基、1,2-二碘-1-乙基-2-二甲基丁基、2,3-二氯-1-乙基-2-二甲基丁基、2,3-二溴-1-乙基-2-二甲基丁基、2,3-二碘-1-乙基-2-二甲基丁基、1-氯-1-乙基-2-甲基丁基、1-溴-1-乙基-2-甲基丁基、1-碘-1-乙基-2-甲基丁基、2-氯-1-乙基-2-甲基丁基、2-溴-1-乙基-2-甲基丁基、2-碘-1-乙基-2-甲基丁基、3-氯-1-乙基-2-甲基丁基、3-溴-1-乙基-2-甲基丁基、3-碘-1-乙基-2-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(10)

基丁基、1,2-二氯戊基、1,2-二溴戊基、1,2-二碘戊基、  
 2,3-二氯戊基、2,3-二溴戊基、2,3-二碘戊基、1-氯戊基  
 、1-溴戊基、1-碘戊基、2-氯戊基、2-溴戊基、2-碘戊基  
 、3-氯戊基、3-溴戊基、3-碘戊基、1,2-二氯-1-甲基戊  
 基、1,2-二溴-1-甲基戊基、1,2-二碘-1-甲基戊基、2,3-  
 二氯-1-甲基戊基、2,3-二溴-1-甲基戊基、2,3-二碘-1-  
 甲基戊基、1-氯-1-甲基戊基、1-溴-1-甲基戊基、1-碘  
 -1-甲基戊基、2-氯-1-甲基戊基、2-溴-1-甲基戊基、2-  
 碘-1-甲基戊基、3-氯-1-甲基戊基、3-溴-1-甲基戊基、  
 3-碘-1-甲基戊基、1,2-二氯-2-甲基戊基、1,2-二溴-2-  
 甲基戊基、1,2-二碘-2-甲基戊基、2,3-二氯-2-甲基戊基  
 、2,3-二溴-2-甲基戊基、2,3-二碘-2-甲基戊基、1-氯  
 -2-甲基戊基、1-溴-2-甲基戊基、1-碘-2-甲基戊基、2-  
 氯-2-甲基戊基、2-溴-2-甲基戊基、2-碘-2-甲基戊基、  
 3-氯-2-甲基戊基、3-溴-2-甲基戊基、3-碘-2-甲基戊基  
 、1,2-二氯-3-甲基戊基、1,2-二溴-3-甲基戊基、1,2-二  
 碘-3-甲基戊基、2,3-二氯-3-甲基戊基、2,3-二溴-3-甲  
 基戊基、2,3-二碘-3-甲基戊基、1-氯-3-甲基戊基、1-溴  
 -3-甲基戊基、1-碘-3-甲基戊基、2-氯-3-甲基戊基、2-  
 溴-3-甲基戊基、2-碘-3-甲基戊基、3-氯-3-甲基戊基、  
 3-溴-3-甲基戊基、3-碘-3-甲基戊基、1,2-二氯-4-甲基  
 戊基、1,2-二溴-4-甲基戊基、1,2-二碘-4-甲基戊基、  
 1,2-二碘-4-甲基戊基、2,3-二氯-4-甲基戊基、2,3-二溴  
 -4-甲基戊基、2,3-二碘-4-甲基戊基、1-氯-4-甲基戊基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(11)

、1-溴-4-甲基戊基、1-碘-4-甲基戊基、2-氯-4-甲基戊基、2-溴-4-甲基戊基、2-碘-4-甲基戊基、3-氯-4-甲基戊基、3-溴-4-甲基戊基、3-碘-4-甲基戊基、1,2-二氯-2,4-二甲基戊基、1,2-二溴-2,4-二甲基戊基、1,2-二碘-2,4-二甲基戊基、2,3-二氯-2,4-二甲基戊基、2,3-二溴-2,4-二甲基戊基、2,3-二碘-2,4-二甲基戊基、1-氯-2,4-二甲基戊基、1-溴-2,4-二甲基戊基、1-碘-2,4-二甲基戊基、2-氯-2,4-二甲基戊基、2-溴-2,4-二甲基戊基、2-碘-2,4-二甲基戊基、3-氯-2,4-二甲基戊基、3-溴-2,4-二甲基戊基、3-碘-2,4-二甲基戊基、1,2-二氯-1,4-二甲基戊基、1,2-二溴-1,4-二甲基戊基、1,2-二碘-1,4-二甲基戊基、2,3-二氯-1,4-二甲基戊基、2,3-二溴-1,4-二甲基戊基、2,3-二碘-1,4-二甲基戊基、1-氯-1,4-二甲基戊基、1-溴-1,4-二甲基戊基、1-碘-1,4-二甲基戊基、2-氯-1,4-二甲基戊基、2-溴-1,4-二甲基戊基、2-碘-1,4-二甲基戊基、3-氯-1,4-二甲基戊基、3-溴-1,4-二甲基戊基、3-碘-1,4-二甲基戊基、1,2-二氯-1-乙基-2-甲基戊基、1,2-二溴-1-乙基-2-甲基戊基、1,2-二碘-1-乙基-2-甲基戊基、2,3-二氯-1-乙基-2-甲基戊基、2,3-二溴-1-乙基-2-甲基戊基、2,3-二碘-1-乙基-2-甲基戊基、1-氯-1-乙基-2-甲基戊基、1-溴-1-乙基-2-甲基戊基、1-碘-1-乙基-2-甲基戊基、2-氯-1-乙基-2-甲基戊基、2-溴-1-乙基-2-甲基戊基、2-碘-1-乙基-2-甲基戊基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(12)

、3-氯-1-乙基-2-甲基戊基、3-溴-1-乙基-2-甲基戊基、  
 3-碘-1-乙基-2-甲基戊基、1,2-二氯-1-乙基-3-甲基戊基  
 、1,2-二溴-1-乙基-3-甲基戊基、1,2-二碘-1-乙基-3-甲  
 基戊基、2,3-二氯-1-乙基-3-甲基戊基、2,3-二溴-1-乙基  
 -3-甲基戊基、2,3-二碘-1-乙基-3-二甲基戊基、1-氯-1-  
 乙基-3-甲基戊基、1-溴-1-乙基-3-甲基戊基、1-碘-1-乙  
 基-3-甲基戊基、2-氯-1-乙基-3-甲基戊基、2-溴-1-乙基  
 -3-甲基戊基、2-碘-1-乙基-3-甲基戊基、3-氯-1-乙基  
 -3-甲基戊基、3-溴-1-乙基-3-甲基戊基、3-碘-1-乙基-3  
 -甲基戊基、1,2-二氯-1-乙基-4-甲基戊基、1,2-二溴-1-  
 乙基-4-甲基戊基、1,2-二碘-1-乙基-4-甲基戊基、2,3-  
 二氯-1-乙基-4-甲基戊基、2,3-二溴-1-乙基-4-二甲基戊  
 基、2,3-二碘-1-乙基-4-甲基戊基、1-氯-1-乙基-4-甲基  
 戊基、1-溴-1-乙基-4-甲基戊基、1-碘-1-乙基-4-甲基戊  
 基、2-氯-1-乙基-4-甲基戊基、2-溴-1-乙基-4-甲基戊基  
 、2-碘-1-乙基-4-甲基戊基、3-氯-1-乙基-4-甲基戊基、  
 3-溴-1-乙基-4-甲基戊基、3-碘-1-乙基-4-甲基戊基、1,  
 2-二氯己基、1,2-二溴己基、1,2-二碘己基、2,3-二氯己  
 基、2,3-二溴己基、2,3-二碘己基、1-氯己基、1-溴己基  
 、1-碘己基、2-氯己基、2-溴己基、2-碘己基、3-氯己基  
 、3-溴己基、3-碘己基、1,2-二氯-1-甲基己基、1,2-二溴  
 -1-甲基己基、1,2-二碘-1-甲基己基、2,3-二氯-1-甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(13)

己基、2,3-二溴-1-甲基己基、2,3-二碘-1-甲基己基、1-氯-1-甲基己基、1-溴-1-甲基己基、1-碘-1-甲基己基、2-氯-1-甲基己基、2-溴-1-甲基己基、2-碘-1-甲基己基、3-氯-1-甲基己基、3-溴-1-甲基己基、3-碘-1-甲基己基、1,2-二氯-3-甲基己基、1,2-二溴-3-甲基己基、1,2-二碘-3-甲基己基、2,3-二氯-3-甲基己基、2,3-二溴-3-甲基己基、2,3-二碘-3-甲基己基、1-氯-3-甲基己基、1-溴-3-甲基己基、1-碘-3-甲基己基、2-氯-3-甲基己基、2-溴-3-甲基己基、2-碘-3-甲基己基、3-氯-3-甲基己基、3-溴-3-甲基己基、3-碘-3-甲基己基、1,2-二氯庚基、1,2-二溴庚基、1,2-二碘庚基、2,3-二氯庚基、2,3-二溴庚基、2,3-二碘庚基、1-氯庚基、1-溴庚基、1-碘庚基、2-氯庚基、2-溴庚基、2-碘庚基、3-氯庚基、3-溴庚基、3-碘庚基、1,2-二氯-2-甲基庚基、1,2-二溴-2-甲基庚基、1,2-二碘-2-甲基庚基、2,3-二氯-2-甲基庚基、2,3-二溴-2-甲基庚基、2,3-二碘-2-甲基庚基、1-氯-2-甲基庚基、1-溴-2-甲基庚基、1-碘-2-甲基庚基、2-氯-2-甲基庚基、2-溴-2-甲基庚基、2-碘-2-甲基庚基、3-氯-2-甲基庚基、3-溴-2-甲基庚基、3-碘-2-甲基庚基、1,2-二氯-3,4,4-三甲基庚基、1,2-二溴-3,4,4-三甲基庚基、1,2-二碘-3,4,4-三甲基庚基、2,3-二氯-3,4,4-三甲基庚基、2,3-二溴-3,4,4-三甲基庚基、2,3-二碘-3,4,4-三甲基庚基、1-氯-3,4,4-三甲基庚基、1-溴-3,4,4-三甲基庚基、1-碘-3,4,4-三甲基庚基、2-氯-3,4,4-三甲基庚基、2-溴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



## 五、發明說明(14)

-3,4,4-三甲基庚基、2-碘-3,4,4-三甲基庚基、3-氯-3,4,4-三甲基庚基、3-溴-3,4,4-三甲基庚基、3-碘-3,4,4-三甲基庚基、1,2-二氯辛基、1,2-二溴辛基、1,2-二碘辛基、2,3-二氯辛基、2,3-二溴辛基、2,3-二碘辛基、1-氯辛基、1-溴辛基、1-碘辛基、2-氯辛基、2-溴辛基、2-碘辛基、3-氯辛基、3-溴辛基、3-碘辛基、1,2-二溴壬基、1,2-二碘壬基、2,3-二氯壬基、2,3-二溴壬基、2,3-二碘壬基、1-氯壬基、1-溴壬基、1-碘壬基、2-氯壬基、2-溴壬基、2-碘壬基、3-氯壬基、3-溴壬基、3-碘壬基、1,2-二氯癸基、1,2-二溴癸基、1,2-二碘癸基、2,3-二氯癸基、2,3-二溴癸基、2,3-二碘癸基、1-氯癸基、1-溴癸基、1-碘癸基、2-氯癸基、2-溴癸基、2-碘癸基、3-氯癸基、3-溴癸基、3-碘癸基等。

為通式(1)或(2)中之 $R^2$ 所示具有碳數3~10直鏈或分岐烯基之例子可舉出，丙烯基、2-丙烯基、1-甲基丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-乙基丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、1-丙基丙烯基、1-丙基-2-丙烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、丁烯基、2-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基丁烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基-1-乙基-2-甲基-2-丁烯基、1-乙基-2-甲基丁烯基、戊烯基、2-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(15)

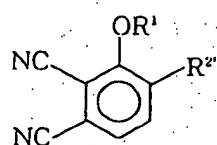
戊烯基、2,4-二甲基-2-戊烯基、2,4-二甲戊烯基、1,4-甲基-2-戊烯基、1,4-二甲基戊烯基、1-乙基-2-甲基-2-戊烯基、1-乙基-2-甲基戊烯基、2-己烯基、己烯基、1-甲基-2-己烯基、1-甲基己烯基、3-甲基-2-己烯基、3-甲基己烯基、2-庚烯基、庚烯基、2-甲基-2-庚烯基、2-甲基庚烯基、3,4,4-三甲基-2-庚烯基、3,4,4-三甲基庚烯基、2-辛烯基、辛烯基、2-壬烯基、壬烯基、2-癸烯基、癸烯基等之稀基。

再者，為通式(1)及(2)中之M所示二價金屬之例子可舉出Cu、Zn、Fe、Co、Ni、Ru、Ph、Pd、Pt、Mn、Sn、Mg、Pb、Hg、Cd、Ba、Ti、Be、Ca等，為一取代之三價金屬之例子可舉出Al-F、Al-Cl、Al-Br、Al-I、Ga-F、Ga-Cl、Ga-Br、In-F、In-Cl、In-Br、In-I、Tl-F、Tl-Cl、Tl-Br、Tl-I、Al-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、Al-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)、In-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、In-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)、Mn(OH)、Mn(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、Mn[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、Fe-Cl、Ru-Cl等，為二取代之四價金屬之例子可舉出CrCl<sub>2</sub>、SiF<sub>2</sub>、SiCl<sub>2</sub>、SiBr<sub>2</sub>、SiI<sub>2</sub>、SnF<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、SnBr<sub>2</sub>、ZrCl<sub>2</sub>、GeF<sub>2</sub>、GeCl<sub>2</sub>、GeBr<sub>2</sub>、GeI<sub>2</sub>、TiF<sub>2</sub>、TiCl<sub>2</sub>、TiBr<sub>2</sub>、Si(OH)<sub>2</sub>、Sn(OH)<sub>2</sub>、Ge(OH)<sub>2</sub>、Zr(OH)<sub>2</sub>、Mn(OH)<sub>2</sub>、TiA<sub>2</sub>、CrA<sub>2</sub>、SiA<sub>2</sub>、SnA<sub>2</sub>、GeA<sub>2</sub>[A為烷基、苯基、萘基、及其衍生物]、Si(OA')<sub>2</sub>、Sn(OA')<sub>2</sub>、Ge(OA')<sub>2</sub>、Ti(OA')<sub>2</sub>、Cr(OA')<sub>2</sub>[A'為烷基、苯基、萘基、三烷基單矽烷基、二烷基烷氣單矽烷基、及其衍生物]、Si(SA'')<sub>2</sub>、Sn(SA'')<sub>2</sub>、Ge(SA'')<sub>2</sub>、[A''為烷基、苯基、萘基、及其衍生物]等，而為伸氧金屬之例子可舉出VO、MnO、

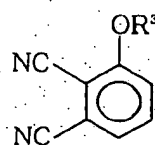
## 五、發明說明 (16)

TiO等。其較佳者為Pd、Cu、Ru、Pt、Ni、Co、Rh、Zn、VO、TiO、Si(Y)<sub>2</sub>、Sn(Y)<sub>2</sub>、Ge(Y)<sub>2</sub> (Y為鹵素原子、烷氧基、芳氧基、鹽氧基、羥基、烷基、芳基、烷硫基、芳硫基、三烷基單矽烷氧基、三烷基錫氧基或三烷基鍺氧基)，而特佳例為Cu、Ni、Co、Mg、Zn、Pd、Pt、VO等。

通式(1)及(2)所示之酞青化合物及混合物之製造方法為，使通式(3)及(4)



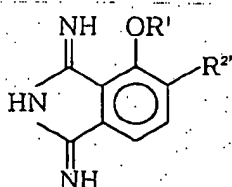
(3)



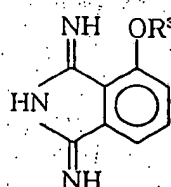
(4)

(式中，R¹、R³之定義如前，R²'為具有碳數3~10之直鏈或分岐之烯基)

或通式(3)及(4)所示之化合物在醇類中在甲醇鈉為觸媒之下與氨進行反應所得到之通式(5)與(6)



(5)



(6)

(式中，R¹、R³、R²'之定義如前)所示之化合物各別按式(3)：式(4)=或(5)：式(6)=1:1~15之莫耳比在金屬化合物之存在下或不存在下在溶劑中進行反應，繼之與鹵化劑進行反應。反應溫度為100~300℃，以135~220℃較佳。為R²'之烯基之例子可舉出與R²之烯基相同者。

## 五、發明說明 (17)

溶劑之使用量為酞腈或二亞胺基異二氫吡啶之1~100倍(重量)，以5~20倍(重量)較佳。

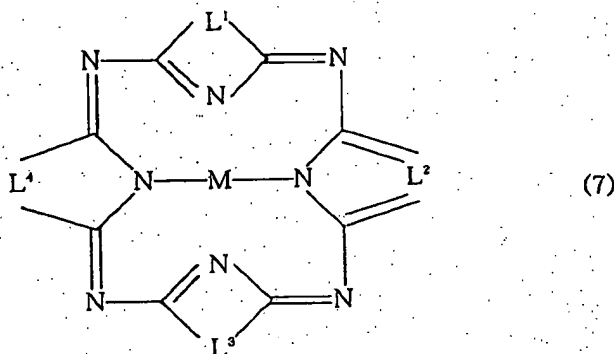
溶劑為具有沸點135℃以上之醇類或芳香族系溶劑，例如正戊醇、正己醇、環己醇、2-甲基-1-戊醇、1-庚醇、2-庚醇、1-辛醇、2-乙基己醇、苯醇、乙二醇、丙二醇、乙氧乙醇、丙氧乙醇、丁氧乙醇、氯苯、溴苯、三氯苯等。為反應使用之金屬化合物可舉出，Al、Si、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Mo、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt及其鹵化物、羧酸衍生物、硫酸鹽、羧化合物、氧化物、錯合物等。其較佳者為氯化銅、溴化銅、碘化銅、醋酸銅、氯化鎳、溴化鎳、醋酸鎳、氯化鈮、溴化鈮、醋酸鈮、氯化鉑、溴化鉑、氯化鋅、溴化鋅、醋酸鋅等。

金屬化合物與酞腈或二亞胺基異二氫吡啶之使用量比率按莫耳比基準時，以1:3~6較佳。

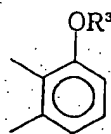
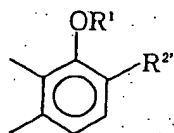
再者，為成環反應之觸媒亦可添加有機鹼，例如1,8-二氮雙環[5,4,0]-7-十一烯(DBU)、1,5-二氮雙環[4,3,0]-5-壬烯(DBN)等之強鹼性輔助劑。其添加量按酞腈或二亞胺基異二氫吡啶1莫耳基準時為0.1~10莫耳，以0.5~2莫耳較佳。

如此可得到下述通式(7)所示之六種酞青化合物之混合物。

## 五、發明說明 (18)



[式 (7)] 中 M 代表 2 個氫原子、二價金屬原子、三價一取代金屬原子、四價二取代金屬原子、伸氧金屬原子， $L^1$   $L^2$   $L^3$  及  $L^4$  各別單獨代表式 (a') 或 (b)



(在式 (a') 或 (b) 中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  之定義如前)。

即在式 (7) 中，

- ①  $L^1 = L^2 = L^3 = L^4 = \text{式 (a')}$ ，
- ②  $L^1 = L^2 = L^4 = \text{式 (a')}$  且  $L^3 = \text{式 (b)}$ ，
- ③  $L^1 = L^4 = \text{式 (a')}$  且  $L^2 = L^3 = \text{式 (b)}$ ，
- ④  $L^1 = L^3 = \text{式 (a')}$  且  $L^2 = L^4 = \text{式 (b)}$ ，
- ⑤  $L^1 = \text{式 (a')}$  且  $L^2 = L^3 = L^4 = \text{式 (b)}$ ，以及
- ⑥  $L^1 = L^2 = L^3 = L^4 = \text{式 (b)}$ ，

之六種化合物之混合物，關於其生成比率將原料之式

(3) 或式 (5) 所示之酞腈或二亞胺基異二氫吡啶當作 1 而增

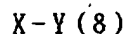
## 五、發明說明 (19)

加式(4)或式(6)之酞腈或二亞胺基異二氫吡啶之莫耳比時  
酞青化合物①～⑥之生成比率則成為如下所示者：

[表 1]

化合物	①	②	③	④	⑤	⑥
式(3):(4)或 式(5):(6)之 莫耳比						
1:1	6.25	25	25	12.5	25	6.25
1:3	0.3	4.7	14.1	7.0	42.2	31.6
1:15	0	0.1	1.4	0.7	20.6	77.2

為鹵化反應使用之鹵化劑可使用下述通式(8)



[式中，X為鹵素原子，而Y為鹵化劑殘基]所示之化合物。

為鹵素原子可舉出F、Cl、Br、I。其中以Br較佳。為鹵化  
劑殘基可舉出Cl、Br、 $SO_2Cl$ 、 $SOCl$ 、 $FeCl_2$ 、 $PCl_4$ 、 $POCl_2$   
、CuBr、四級銨等。

具體上可舉出氯、溴、碘、硫醯氯、亞硫醯氯、氯化錫  
、 $ICl_3$ 、 $FeCl_3$ 、五氯化磷、氧氯化磷、次氯酸第三丁酯  
、N-氯琥珀二醯亞胺、溴化銅、溴化第四級銨、N-溴琥珀  
二醯亞胺、一氯化碘、碘化第四級銨、三碘化鉀等。其中，  
以溴較佳。鹵化劑之使用量乃依所欲之鹵導入量而適當採  
用1～12莫耳比。

其溶劑係可將酞青化合物及混合物溶解之溶劑，為較佳  
者可予舉出飽和烴、醚類、鹵烴系溶劑等。其具體例為正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(20)

己烷、正戊烷、正辛烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、四氫呋喃、正丁醚、正丙醚、異丙醚、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷等。

溶劑之使用量為酞青化合物或混合物之1~100倍(重量)，以5~20倍(重量)較佳。

反應溫度為20~90℃，以40~70℃較佳。

如此製成之近紅外線吸收色素係六種以上之異構物或鹵素原子含量不同之化合物之混合物。此一混合物未予分離即用以製造光記錄媒體時可得到滿足前述目的之媒體。此項混合物即使在其組成比率有變動之場合作為光記錄媒體之性能亦不會劣化。

光記錄媒體之製造方法，使用本發明之近紅外線吸收色素者，乃包含將本發明之近紅外線吸收色素以一層或二層塗佈或蒸氣澱積於透明基板上之方法，而塗佈法包含：以可含有粘合劑樹脂20wt%以下(以0%較佳)及本發明之近紅外線吸收色素0.05~20wt%(以0.5~20wt%較佳)之方式使該樹脂及該色素溶於溶劑後用旋塗器予以塗佈之方法等。再者，蒸氣澱積方法包含：使近紅外線吸收色素 $10^{-5}$ ~ $10^{-7}$  mmHg，100~300℃之條件下堆積於基板上之方法等。

為基板，主要在光學上透明之樹脂即可。例如可舉出丙烯酸系樹脂、聚乙烯樹脂、氯乙烯樹脂、偏二氯乙烯樹脂、聚碳酸酯、聚烯烴共聚合樹脂、氯乙烯共聚合樹脂、偏二氯乙烯共聚合樹脂、苯乙烯共聚合樹脂等。再者，該基板

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(21)

亦可以為藉熱固性樹脂或紫外線硬化性樹脂~~光加~~過表面處理者。

在製造光記錄媒體(光碟、光卡等)之場合，基於成本方面及使用者之運用性方面之考慮，最好能使用聚丙烯酸酯基板或聚碳酸酯基板為其基板，且藉旋塗法塗佈者。

基於考慮基板之耐溶劑性，為旋塗用之溶劑可適當使用鹵烴(例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、四氯乙烯、二氯二氟乙烷等)，醚類(例如四氫呋喃、乙醚、丙醚、丁醚、二氧陸園等)，醇類(例如甲醇、乙醇、丙醇等)，溶纖劑類(例如2-甲氧乙醇、2-乙氧乙醇等)，烴類(例如己烷、環己烷、乙基環己烷環辛烷、二甲基環己烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯等)，或其混合(成之)溶劑。

其加工成記錄媒體之方法包含，如上述被覆於基板，或在設有二層記錄層之基板設置氣隙而使之相對貼合，或在記錄層上設置反射層(鋁或金)而積層以熱硬化性或光硬化性樹脂之保護層之方法等。為保護層亦可利用 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $SnO_2$ 等之無機化合物。

### [實施例]

以下根據實施例具體說明本發明，但本發明並未受到僅限於此等實施例之限制。

#### 實施例 1

使下式(3-1)所示之酞腈衍生物 10g(30.8毫莫耳)，下式(4-1)所示之酞腈衍生物 22.4g(92.5毫莫耳)，DBU 18.7g(123毫莫耳)以及正成醇 300ml 所構成之混合物在氮氣之氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

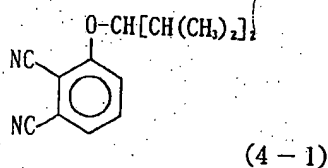
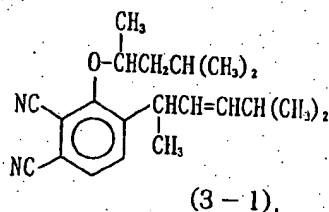
裝

訂



## 五、發明說明 (22)

氛下升溫至95℃。其次，在同一溫度下添加氯化鉀6.6g(37毫莫耳)，而在100~105℃溫度下進行反應15小時。反應終了後餾除溶劑，然後添加甲醇1000ml而濾取沉積物。乾燥後，藉管柱純化(矽凝膠1.4kg，溶劑甲苯：己烷=4:1)而得到綠色之混合酞青20g。其最大吸收波長( $\lambda_{max}$ )及克吸光係數( $\epsilon_g$ )之結果如下： $\lambda_{max}=690nm$ ， $\epsilon_g=2.2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ (溶劑：甲苯)。



其次，使上述所得之綠色混合酞青2.8g與水70ml及1,1,2-三氯乙烷100ml混合成之混合物升溫至45~50℃。其次，在同一溫度下用50分鐘之時間對此滴加由溴6.5g(36毫莫耳)與1,1,2-三氯乙烷10ml所構成之混合液，而在同一溫度下進行反應3小時，反應終了後，添加10%亞硫酸氫鈉水溶液20g而攪拌20分鐘，用10%苛性鈉水溶液20g予以中和後施行分液，使有機層排出於90%甲醇水溶液中而濾取沉積物。乾燥後，藉管柱純化(矽凝膠1.0kg，溶劑甲苯：己烷=1:1)而得到濃綠色之溴化混合酞表9g。其最大吸收波長( $\lambda_{max}$ )及克吸光係數( $\epsilon_g$ )之結果如下： $\lambda_{max}=713.5nm$ ， $\epsilon_g=1.3 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ (溶劑：甲苯)。

將上述溴化混合酞青之正辛烷溶液(10/1)按500~1000

## 五、發明說明 (23)

rpm旋塗於擁有螺旋溝(間距 $1.6\mu\text{m}$ ，溝寬 $0.6\mu\text{m}$ ，溝深 $0.18\mu\text{m}$ )並具有外形 $120\text{mm}$ 及厚度 $1.2\text{mm}$ 之CD-R用聚碳酸酯基板上而形成薄膜。其上濺鍍以 $30\text{nm}$ 之金而形成反射層，繼之藉光硬化型聚丙烯酸樹脂保護塗層後施行光硬化，以形成保護層而製得CD-R型媒體。此一媒體之反射率為 $71\%$ ( $775\sim 790\mu\text{m}$ )，其利用 $780\text{nm}$ 半導體雷射以 $5.5\text{mW}$ 之功率達成EFM信號之按 $1.3\text{m/s}$ 線速之書寫，此時之誤差率為低於 $10$ ，而在利用碳弧燈按 $63^\circ\text{C}$ 溫度施行 $200$ 小時之耐久試驗亦未發生變化。

## 實施例 2

使實施例1所得之綠色混合酞青 $11.3$ 與水 $70\text{ml}$ 及 $1,1,2$ -三氯乙烷 $100\text{ml}$ 混合成之混合物升溫至 $45\sim 50^\circ\text{C}$ 。其次，在同一溫度下用 $50$ 分鐘之時間對此滴加由硫醯氨 $19.5\text{g}$ ( $84$ 毫莫耳)與 $1,1,2$ -三氯乙烷 $10\text{ml}$ 所構成之混合液，而在同一溫度下進行反應 $2$ 小時。反應終了後，用 $10\%$ 苛性鈉水液 $180\text{g}$ 予以中和，然後添加甲苯 $1500\text{ml}$ ，以施行萃取後分液，而用水 $400\text{ml}$ 將有機層洗滌 $2$ 次。其次，餾除有機層之溶劑，乾燥後藉管柱純化(矽凝膠 $1.0\text{kg}$ 溶劑甲苯：乙烷 $=1:1$ )而得到濃綠色之氯化混合酞青 $11\text{g}$ 。其最大吸收波長 $\lambda_{\text{max}}$ 及克吸光係數( $\epsilon_g$ )之結果如下： $\lambda_{\text{max}}=704\text{nm}$ ，

$$\epsilon_g = 1.4 \times 10^5 \text{ cm}^2 / \text{g} (\text{溶劑：甲苯})$$

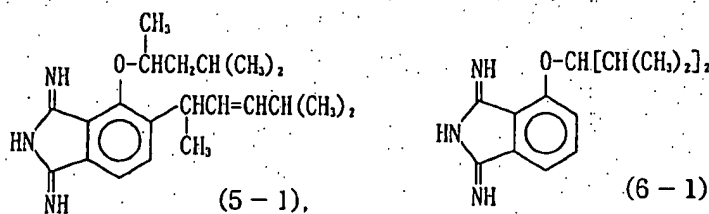
將上述氯化混合酞青之丁醚溶液( $10/1$ )與實施例1相同之方式藉旋塗器塗佈於CD-R用聚碳酸酯基板上，其上濺鍍以金，繼之使用UV硬化樹脂以形成保護層而製得CD-R型媒體

## 五、發明說明 (24)

。用 780nm 之半導體雷射在該媒體上記錄時，以 7.0mW 之功率得到 60dB 之 CN 比。用 0.5mW 之再生光再生 1 百萬次之結果是，未發生變化。再者，在 80℃/85% 之條件下經過 1000 小時之結果是，在記錄、再生上並未發生問題。

## 實施例 3

使 DBU 18.7g (123 毫莫耳) 與正辛醇 300ml 所構成之混合液在氮氣之氣氛下升溫至 170℃。其次，在同一溫度下添加由下式 (5-1) 所示之二亞胺基異二氫吡啶衍生物 8.8g (30.8 毫莫耳)，下式 (6-1) 所示之二亞胺基異二氫吡啶衍生物 24.0g (92.5 毫莫耳)，以及氯化鉀 6.6g (37 毫莫耳) 所構成之混合物，而在 180~190℃ 溫度下進行反應 4 小時，反應終了後添加甲醇 1000ml 而濾取沉積物。乾燥後，藉管注純化 (矽凝膠 1.4kg 溶劑 甲苯：己烷 = 4:1) 而得到綠色之混合酞青 22g。其最大吸數波長 ( $\lambda_{max}$ ) 及克吸光係數 ( $\epsilon_g$ ) 之結果如下： $\lambda_{max} = 691nm$ ， $\epsilon_g = 2.1 \times 10^5 cm^2$  (溶劑：甲苯)



其次，使上述所得之綠色混合酞青 7.8g 與水 70ml 及 1,1,2-三氯乙烷 100ml 混合成之混合物升溫至 45~50℃。其次，在同一溫度下用 50 分鐘之時間對此滴加由溴 6.5g (36 毫莫

## 五、發明說明(25)

88年8月6日 修正  
補充

耳)與1,1,2-三氯乙烷10ml所構成之混合液，而在同一溫度下進行反應3小時，反應終了後，添加10%亞硫酸氫鈉水溶液20g而攪拌20分鐘，用10%苛性鈉水溶液20g予以中和後施行分液，使有機層排出於90%甲醇水溶液中而濾取沉積物。乾燥後，藉管柱純化(矽凝膠1.0kg，溶劑甲苯：己烷=1:1)而得到濃綠色之溴化混合酞青10g。其最大吸收波長( $\lambda_{max}$ )及克吸光係數( $\epsilon_g$ )之結果如下： $\lambda_{max}=713.0nm$ ， $\epsilon_g=1.4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ (溶劑：甲苯)

使上述溴化混合酞青10g溶於丁醚與異丙醚之3:1(體積比)混合溶劑500ml，此溶液藉旋塗器成膜於CD-R用聚碳酸酯基板上，該膜上濺鍍以金，繼之藉UV硬化樹脂形成保護層而製得CD-R型媒體，此一媒體之反射率為73%(775~790 $\mu m$ )，其利用780nm之半導體雷射以6.0mW之功率達成EFM信號之按1.3m/s線速之書寫，此時之誤差率為低於10。

實施例4

使實施例3所得之綠色混合酞青11.3g與水70ml及1,1,2-三氯乙烷100ml混合成之混合物升溫至45~50℃。其次，在同一溫度下用50分鐘之時間對此滴加由硫鹽氮19.5(84毫莫耳)與1,1,2-三氯乙烷10ml所構成之混合液，而在同一溫度下進行反應2小時。反應終了後，用10%苛性鈉水溶液180g予以中和，然後添加甲苯1500ml，以施行萃取後分液，而用水400ml將有機層洗滌2次。其次餾除有機層之溶劑，乾燥後，藉管柱純化(矽凝膠1.0kg，溶劑甲苯：己烷1:1)而得到濃綠色之氯化混合酞青12g。其最大吸收波長

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(26)

( $\lambda_{max}$ )及克吸光係數( $\epsilon_g$ )之如結果如下  $\lambda_{max} 704.5nm$ ,

$\epsilon_g = 1.4 \times 10^5 \text{ cm}^2 / g$  (溶劑: 甲苯)

使用上述氯化混合酞青以與實施例1相同之方式製得CD-R媒體。用780nm之半導體雷射按1.3m/s之線速以6.0mW之功率將EFM信號寫入該媒體時之誤差率為低於10。

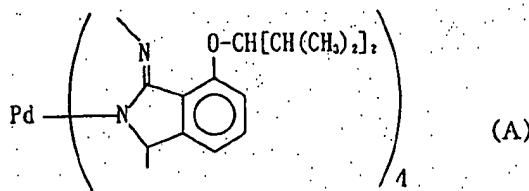
## 實施例5

除了使用該式(3-1)所示之酞腈衍生物20g(61.7毫莫耳)及該式(4-1)所示之酞腈衍生物14.4g(61.7毫莫耳)外,皆與實施例1同樣實施而得到濃綠色之溴化混合酞青10g。其最大吸收波長( $\lambda_{max}$ )及克吸光係數( $\epsilon_g$ )之結果如下  $\lambda_{max} 714.0nm$ ,  $\epsilon_g = 1.4 \times 10^5 \text{ cm}^2 / g$  (溶劑: 甲苯)

使用上述溴化混合酞青以與實施例1相同之方式製得CD-R媒體。用780nm之半導體雷射按1.3m/s之線速以6.0mW之功率將EFM信號寫入該媒體時之誤差率為低於10。

## 比較例1

使用下述構造式(A)所示之日本專利特開平3-62878號公報(USP5124067)之例示化合物以實施例1相同之方式實施而將所得之媒體予以評價。



對此媒體利用780nm半導體雷射按1.3m/s線速書寫EFM信號時所需要之功率(測定結果)為10mW。再者,此時之誤差

## 五、發明說明 (27)

率為12。

實施例6~16

與實施例1同樣實施而合成第1表所示之酞青化合物。

在第1表中，揭示各實施例合成酞青化合物時所用之式(3)及式(4)所示酞腈衍生物之構造、莫耳比，取代之鹵素原子之種類及導入數目，中心金屬之種類，以及所合成之酞青化合物在甲苯溶液中之最大吸收波長( $\lambda_{max}$ :nm)及克吸光係數數( $\epsilon \times 10^5$ )。再者，以與實施例1相同之方式製成CD-R媒體，以測定其利用780nm之半導體雷射按1.3m/s線速將EFM信號寫入各該媒體時所需要之雷射功率(mW)，而評價此時之誤差率。關於誤差率之評價，○表示誤差率低於10，而×表示誤差率10以上。其結果示於第1表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明(28)

第1表

實施例	式(3)		式(4)	莫耳比 (3):(4)	X	n	中心金屬	$\lambda_{max}$ nm	$\epsilon \times 10^3$	衰減率 (dB)	誤差
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>								
6	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:1	Br	6.0	Pd	714.0	1.3	4.5	○
7	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:15	Cl	9.0	Cu	724.0	1.5	6.0	○
8	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:10	Cl	10.5	Pd	713.5	1.4	6.0	○
9	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:3	Br	5.7	Pd	714.0	1.4	6.0	○
10	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:4	Cl	8.0	Cu	723.5	1.4	5.0	○
11	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:1	I	3.5	Pd	718.0	1.1	5.0	○
12	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:3	Br	6.5	Pd	714.0	1.4	6.5	○
13	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:1	Br	5.8	Pd	713.5	1.3	5.5	○
14	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:8	I	2.0	Cu	728.0	1.0	5.0	○
15	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:4	Br	5.8	Pd	713.5	1.4	5.5	○
16	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:2	Br	6.0	Pd	714.5	1.3	5.0	○

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 (29)

## 實施例 17~27

與實施例 3 同樣實施而合成第 2 表所示之酞菁化合物。

在第 2 表中，揭示各實施例合成酞菁化合物時所用之式 (5) 及式 (6) 所示二亞胺基異二氫吡啉衍生物之構造、莫耳比，取代之鹵素原子之種類及導入數目，中心金屬之種類，以及所合成之酞菁化合物在甲苯溶液中之最大吸收波長 ( $\lambda_{max}:nm$ ) 及克吸光係數 ( $\epsilon \times 10^5$ )。再者，以與實施例 1 相同之方式製成 CD-R 媒體，以測定其利用 780nm 之半導體雷射按 1.3m/s 線速將 EFM 信號寫入各該媒體時所需要之雷射功率 (mW)，而評價此時之誤差率。關於誤差率之評價，○表示誤差率低於 10，而 × 表示誤差率 10 以上。其結果示於第 2 表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



## 五、發明說明 (30)

第2表

實施例	式 (3)		式 (4)	莫耳比 (5): (6)	X n	中心 金屬	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon$ $\times 10^4$	電 寫 率 (mW)	誤 率
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>							
17	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:4	Br 2.5	Mg	700.0	1.6	5.5	○
18	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:15	Br 3.2	Co	698.0	1.7	6.0	○
19	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:1	Cl 7.0	Pt	701.5	1.4	6.0	○
20	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1:4	Cl 1.0	SiCl <sub>2</sub>	723.0	1.5	5.5	○
21	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:3	Br 1.5	VO	735.0	1.5	5.0	○
22	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:8	Br 5.5	Ni	711.0	1.4	6.0	○
23	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:1	I 4.0	Pd	725.0	1.1	6.5	○
24	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1:1	Br 3.7	Zn	704.0	1.6	5.5	○
25	-cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1:3	Cl 2.0	Pd	714.0	1.5	6.0	○
26	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	-CH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:8	Br 5.8	Pd	713.5	1.4	5.5	○
27	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:1	Cl 10.0	Cu	720.0	1.2	5.0	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明(31)

## [發明之效果]

本發明之近紅外線吸收色素在650~900nm有尖銳之吸收(帶)且顯示其分子吸收係收高,又具有優異之長期安定性及耐光性,因此適於在利用半導體雷射之光記錄媒體(光碟、光卡等)用作記錄材料。

本發明之近紅外線吸收色素由於製成低對稱性之酞青化合物之混合系,使酞青之氮(雜)鍵易於發生扭變而提高雷射照射時之分解特性,因此在記錄時抑制色素之分解、熔融而進行高精度之凹坑之形成,又由於分解發熱量之減少,記錄媒體對樹脂基板之損傷亦減少,而在具有反射層之記錄媒體之場合促進記錄層與金屬層即反射層之密合性之提高,即在利用該酞青化合物之光記錄媒體中。實現光記錄時之信號之正確寫入而在感度記錄特性之改進上提高效果。

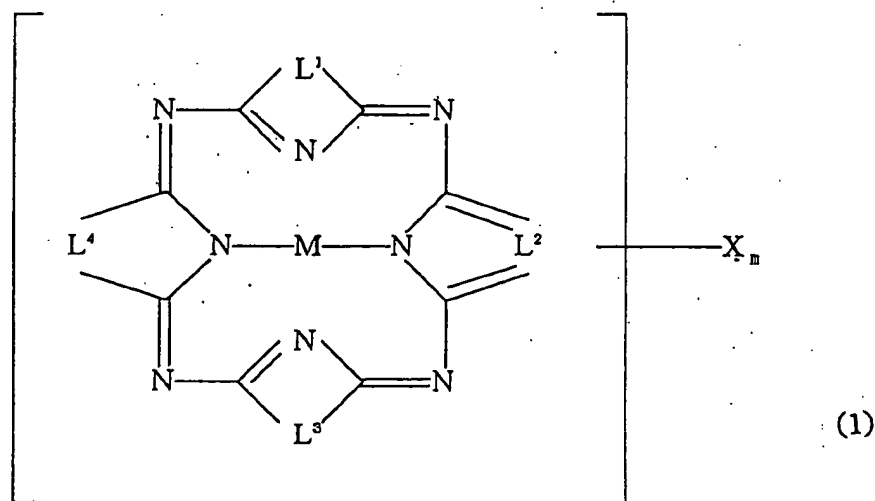
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

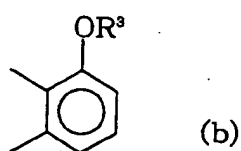
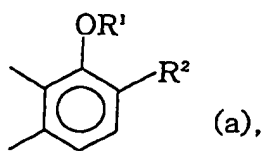
訂

## 六、申請專利範圍

1. 一種由酞菁化合物混合所構成之近紅外線吸收色素，  
其由下述通式(1)



[式(1)中，M 代表 Pd, Cu, Mg, Co, Pt, SiCl<sub>2</sub>, Vo, Ni, Zn, L¹、L²、L³ 及 L⁴ 各別表示式(a)或(b)]



(在式(a)或(b)中，R¹及R³為碳數3~8之取代或未取代之烷基，R²為具有碳數3~8之直鏈或分歧鹵烷基或烯基)，X為氯原子、溴原子或碘原子，m為1~12之整數，但式(1)係代表由 L¹=L²=L³=L⁴=式(a)，與 L¹=L²=L⁴=式(a)且 L³=式(b)，與 L¹=L⁴=式(a)且 L²=L³=式(b)，與 L¹=L³=式(a)且 L²=L⁴=式(b)，與 L²=L³=L⁴=式(b)且 L¹=式(a)，與 L¹=L²=L³=L⁴=式(b)所構成之混合物]所示者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

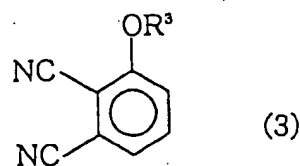
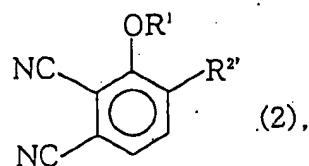
裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

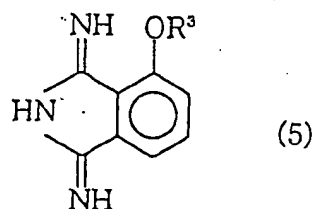
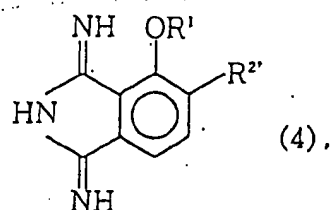
2. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之色素之方法，其為，使通式 (2) 與 (3)



(式中，R¹ 及 R³ 為碳數 3~8 之取代或未取代之烷基，R² 為具有碳數 3~8 之直鏈或分歧之烯基) 所示之化合物按 1:1~15 之莫耳比在金屬化合物之存在下或不存在下進行反應後，與鹵化劑進行反應者。

3. 一種酞青混合物，係藉申請專利範圍第 2 項之方法所得。

4. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之色素之方法，其為，使通式 (4) 與 (5)



(式中，R¹ 及 R³ 為碳數 3~8 之取代或未取代之烷基，R² 為具有碳數 3~8 之直鏈或分歧之烯基) 所示之化合物按 1:1~15 之莫耳比在金屬化合物之存在下或不存在下進行反應後，與鹵化劑進行反應者。

5. 一種酞青混合物，係藉申請專利範圍第 4 項之方法所得。

## 六、申請專利範圍

6. 一種光記錄媒體，係含有申請專利範圍第 1 項之近紅外線吸收色素所成。

7. 如申請專利範圍第 6 項之光記錄媒體，其中具有下述構成：在基板上積層有含申請專利範圍第 1 項之近紅外線吸收色素之記錄層，在該記錄層上積層有由鋁或金所形成之反射層，而在該反射層上積層有保護層者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

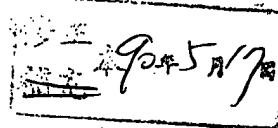
裝

訂

線

# 公告本

申請日期	84-12-19
案 號	84113674
類 別	609 B49/04, 609 D 487/22, 611 B3/00



A4

C4

454009

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

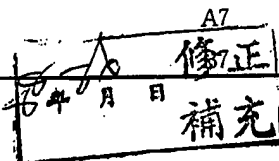
一、發明 新 型 名 稱	中 文	酞青化合物混合所構成之近紅外線吸收色素及含有該化合物之光記錄媒體
	英 文	
二、發明 創 作 人	姓 名	(1)三 沢 伝 美 (2)杉 本 賢 一 (3)西 本 泰 三 (4)津 田 武 (5)詫 摩 啓 輔
	國 籍	日 本
	住、居所	(1)日本國神奈川縣横浜市榮區飯島町 2882 (2)、(4)同(1) (3)日本國神奈川縣鎌倉市淨明寺 6-3-21 (5)日本國神奈川縣横浜市戸塚區上倉田町 1172-3-402
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1)三井化學股份有限公司 (三井化學株式會社) (2)山本化成股份有限公司 (山本化成株式會社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	(1)日本國東京都千代田區霞が關 3 丁目 2 番 5 號 (2)日本國大阪府八尾市弓削町南 1-43
	代 表 人 姓 名	(1)佐 藤 彰 夫 (2)村 上 宏 二

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線



## 五、發明說明(1)

## [發明所屬之技術領域]

本發明係關於作為光碟用記錄材料、資訊記錄、標示感測器、保護眼鏡等光電子技術關聯上具有重要功能之近紅外線吸收劑有用之新穎色素暨在記錄層內含有該色素而形成之光碟及光卡等之光記錄媒體者。

## [先前技術]

為了光碟、光卡用裝置等施行書寫及讀取而利用雷射光。尤其是，此等裝置所用之光記錄媒體之說錄方式係在實用程度上通常採用經過光。熱變換之熱模態記錄(熱記錄)，因此，關於記錄層，有各種低熔點金屬，有機高分子，以及可發生熔融、蒸發、分解或昇華等物理變化或化學變化之有機色素被倡議。其中，熔融、分解等之溫度較低之有機色素在記錄感度上較佳，因此以花青系色素、酞青系色素、羰青系色素、偶氮色素等為中心之有機色素被開發以用作記錄層。

例如，日本專利特開平2-147286號公報倡議一種在記錄層含有花青系色素之光記錄媒體。但此一媒體系之長期保存性及耐光性均低，且其記錄特性亦不符合要求。

在記錄層含有蒽醌色素(例如日本專利特開昭58-224448號公報)或羰醌色素(例如日本專利特開昭58-224793號公報)之光記錄媒體亦被倡議，但均與花青系色素同樣，其長期保存性及耐光性均低，且其記錄特性亦不符合要求。

日本專利特開昭61-25886號公報、特開平2-43269號公報(USP4960538)、特開平2-296885號公報等倡議，在記錄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(25)

88年8月6日 修正  
補充

耳)與1,1,2-三氯乙烷10ml所構成之混合液，而在同一溫度下進行反應3小時，反應終了後，添加10%亞硫酸氫鈉水溶液20g而攪拌20分鐘，用10%苛性鈉水溶液20g予以中和後施行分液，使有機層排出於90%甲醇水溶液中而濾取沉積物。乾燥後，藉管柱純化(矽凝膠1.0kg，溶劑甲苯：己烷=1:1)而得到濃綠色之溴化混合酞青10g。其最大吸收波長( $\lambda_{max}$ )及克吸光係數( $\epsilon_g$ )之結果如下： $\lambda_{max}=713.0nm$ ， $\epsilon_g=1.4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ (溶劑：甲苯)

使上述溴化混合酞青10g溶於丁醚與異丙醚之3:1(體積比)混合溶劑500ml，此溶液藉旋塗器成膜於CD-R用聚碳酸酯基板上，該膜上濺鍍以金，繼之藉UV硬化樹脂形成保護層而製得CD-R型媒體，此一媒體之反射率為73%(775~790 $\mu m$ )，其利用780nm之半導體雷射以6.0mW之功率達成EFM信號之按1.3m/s線速之書寫，此時之誤差率為低於10。

實施例4

使實施例3所得之綠色混合酞青11.3g與水70ml及1,1,2-三氯乙烷100ml混合成之混合物升溫至45~50℃。其次，在同一溫度下用50分鐘之時間對此滴加由硫鹽氮19.5(84毫莫耳)與1,1,2-三氯乙烷10ml所構成之混合液，而在同一溫度下進行反應2小時。反應終了後，用10%苛性鈉水溶液180g予以中和，然後添加甲苯1500ml，以施行萃取後分液，而用水400ml將有機層洗滌2次。其次餾除有機層之溶劑，乾燥後，藉管柱純化(矽凝膠1.0kg，溶劑甲苯：己烷1:1)而得到濃綠色之氯化混合酞青12g。其最大吸收波長

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

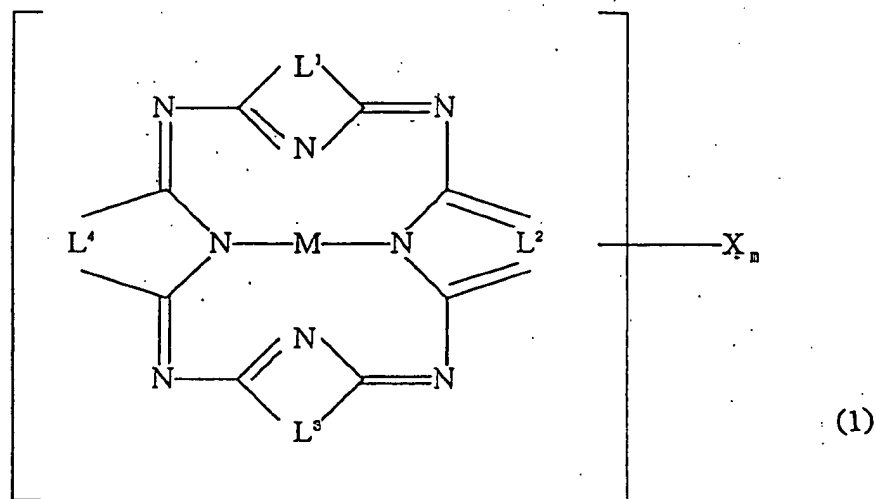
訂

線

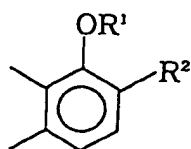


## 六、申請專利範圍

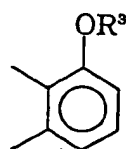
1. 一種由酞菁化合物混合所構成之近紅外線吸收色素，  
其由下述通式(1)



[式(1)中，M代表Pd, Cu, Mg, Co, Pt, SiCl<sub>2</sub>, Vo, Ni, Zn, L¹、L²、L³及L⁴各別表示式(a)或(b)]



(a),



(b)

(在式(a)或(b)中，R¹及R³為碳數3~8之取代或未取代之烷基，R²為具有碳數3~8之直鏈或分岐鹵烷基或烯基)，X為氯原子、溴原子或碘原子，m為1~12之整數，但式(1)係代表由L¹=L²=L³=L⁴=式(a)，與L¹=L²=L⁴=式(a)且L³=式(b)，與L¹=L⁴=式(a)且L²=L³=式(b)，與L¹=L³=式(a)且L²=L⁴=式(b)，與L²=L³=L⁴=式(b)且L¹=式(a)，與L¹=L²=L³=L⁴=式(b)所構成之混合物]所示者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線